

Herstellungsmethode für ionische Flüssigkeiten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeiten sind nach der Definition von Wasserscheid und Keim in: Angewandte Chemie 2000, 112, 3926-3945 bei relativ niedrigen Temperaturen schmelzende Salze mit nicht molekularem, ionischem Charakter. Sie sind bereits bei relativ niedrigen Temperaturen flüssig und dabei relativ niedrig viskos. Sie besitzen sehr gute Löslichkeit für eine große Anzahl organischer, anorganischer und polymerer Substanzen. Darüber hinaus sind sie in der Regel nicht brennbar, nicht korrosiv und haben keinen messbaren Dampfdruck.

Ionische Flüssigkeiten sind Verbindungen, die aus positiven und negativen Ionen gebildet, jedoch insgesamt ladungsneutral sind. Die positiven wie auch die negativen Ionen sind überwiegend einwertig, möglich sind jedoch auch multivalente Anionen und/oder Kationen, beispielsweise mit einer bis fünf, vorzugsweise mit einer bis vier, besonders bevorzugt mit einer bis drei, und insbesondere mit einer bis zwei elektrischen Ladungen pro Ion. Die Ladungen können sich an verschiedenen lokalisierten oder delokalisierten Bereichen innerhalb eines Moleküls befinden, also betainartig, oder auch wie ein getrenntes Anion und Kation verteilt sein. Bevorzugt sind solche ionischen Flüssigkeiten, deren Verbindungen aus mindestens einem Kation und mindestens einem Anion aufgebaut sind.

Bekannte Einsatzgebiete für ionische Flüssigkeiten sind beispielsweise als Lösemittel für chemische Reaktionen, beispielsweise beschrieben in Peter Wasserscheid, Chemie in unserer Zeit, 37 (2003) Nr. 1, Seiten 52-63, als Hilfsmittel zur Abtrennung von Säuren aus chemischen Reaktionsgemischen, beispielsweise beschrieben in DE 102 02 838, als Hilfsstoffe für die Extraktivrektifikation zur Trennung engsiedender oder azeotroper Gemische, beispielsweise beschrieben in WO 02/074718, oder als Wärmeträger in solarthermischen Anlagen, beispielsweise beschrieben in Proceeding of Solar Forum, 21. bis 25. April 2001, Washington D.C. Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Extraktionsmittel zur Stofftrennung ist ferner in J. G. Huddleston et al., Chem. Commun. 1998, Seiten 1765-1766 erwähnt.

Beim Einsatz ionischer Flüssigkeiten ist deren Reinheit von großer Bedeutung. Verunreinigungen in ionischen Flüssigkeiten können beispielsweise den Verlauf chemischer

Reaktionen negativ beeinflussen. So verweisen P. Teisen et al. in *Electrochemical Society Proceedings*, Vol. 99-41, Seiten 161-168 auf Probleme beim Einsatz von chloridhaltigen ionischen Flüssigkeiten in der Flüssigphasenhydrierung und bei der Übergangsmetall-katalysierten Suzuki-Reaktion, die auf Verunreinigungen zurückführen sind. Daher sind bei der Herstellung ionischer Flüssigkeiten hohe Anforderungen an die Reinheit der gewünschten Flüssigkeit zu stellen.

- Die Synthese binärer ionischer Flüssigkeiten vom Typ $[A]^+[Y]^-$ kann beispielsweise durch ein zweistufiges Verfahren erfolgen (J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 13, 1992, Seite 965). Dabei wird zunächst durch Reaktion eines Alkylierungsreagenzes LX und eines Amins $NR^1R^2R^3$ oder eines Phosphans $PR^1R^2R^3$ in einer Quarternisierungsreaktion das organische Ammoniumsalz $[NR^1R^2R^3R]^+X^-$ oder das organische Phosphoniumsalz $[PR^1R^2R^3R]^+X^-$ aufgebaut. X^- ist dabei im Allgemeinen ein Halogenidion. Das organische Halogenidsalz wird isoliert und in einer nachfolgenden, zweiten Reaktionsstufe in einer Austauschreaktion mit einem Alkali- oder Erdalkalisalz des Typs $M^+[Y]^-$ umgesetzt. Dies geschieht in einem Lösemittel, in dem das gebildete Nebenprodukt M^+X^- schwer löslich, die zu synthetisierende ionische Flüssigkeit $[A]^+[Y]^-$ dagegen gut löslich ist.
- Von Nachteil bei dieser Reaktionsführung ist, dass nur dann ein quantitativer Austausch des Halogenidsalzes $[NR^1R^2R^3R]^+X^-$ bzw. $[PR^1R^2R^3R]^+X^-$ zur gewünschten ionischen Flüssigkeit $[NR^1R^2R^3R]^+[Y]^-$ bzw. $[PR^1R^2R^3R]^+[Y]^-$ gelingt, wenn unter den Austauschbedingungen das Reaktionssystem vollständig wasserfrei ist. Diese Halogenidionen können – beispielsweise bei Verwendung der ionischen Flüssigkeit in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen – als Katalysatorgifte wirken. Darüber hinaus weist dieses Verfahren den Nachteil auf, dass das zunächst hergestellte Halogenidsalz stark hygroskopisch ist.

EP 1 182 197 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten der allgemeinen Formel $[A]_n^+[Y]^{n-}$, bei dem das zuvor beschriebene Verfahren angewendet und auf eine Isolierung der Zwischenprodukte verzichtet wird.

EP 1 182 196 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten der allgemeinen Formel $[A]_n^+[Y]^{n-}$ durch Alkylierung der zugrunde liegenden Amine, Phosphine, Imidazole, Pyrazole, Triazole oder Pyridine mit einem Disulfat der allgemeinen Formel $R'-SO_4-R''$ und nachfolgendem Austausch des Sulfatanions $R'-SO_4^-$ oder $R''-SO_4^-$ durch das Anion $[Y]^-$ oder $[Y]^{2-}$.

Weitere Synthesewege für ionische Flüssigkeiten sind in „Ionic Liquids in Synthesis“ von Peter Wasserscheid und Tom Welton, 2003, Wiley-VCH, 2003, Kapitel 2, Seiten 7 bis 17, beschrieben. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um die Fällung von Halogeniden ionischer Flüssigkeiten mit Silbersalzen, was jedoch aus ökonomischen Gründen von Nachteil ist. Auch die Herstellung von ionischen Flüssigkeiten durch Ionenaustausch an einem Harz ist teuer und nur aufwendig realisierbar. Hinzukommend erfordert die Verwendung von Ionenaustaucherharzen deren Regeneration. Der ebenfalls bekannte Austausch von Halogeniden ionischer Flüssigkeiten zu deren Modifizierung durch Waschen mit Wasser ist schließlich auf hydrophobe, nicht mit Wasser mischbare ionische Flüssigkeiten, die eher die Ausnahme sind, beschränkt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es dementsprechend ein allgemein anwendbares Verfahren zur Modifizierung bzw. Herstellung ionischer Flüssigkeiten zur Verfügung zu stellen, welches die zuvor diskutierten Nachteile nicht aufweist und zu Produkten führt, welche in hoher Reinheit und Ausbeute als unmittelbares Verfahrensprodukt erhalten werden.

Die Lösung der vorliegenden Aufgabe geht aus von einem Verfahren zur Modifizierung ionischer Flüssigkeiten, die als Kation ein Phosphonium- und/oder Ammoniumkation und ein Anion, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Halogeniden, Arylsulfonaten, Alkylsulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfaten, Hydrogencarbonat, Carbonat, Triflaten und Carboxylaten, enthält. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, dass diese ionischen Flüssigkeiten in einem ersten Verfahrensschritt mit einem Alkoholat, einem Hydrogencarbonat, einem Carbonat, einem Carboxylat oder einem Hydroxid, vorzugsweise einem Alkoholat oder einem Hydroxid umgesetzt werden, wobei stark basische ionische Flüssigkeiten resultieren, und die stark basischen ionischen Flüssigkeiten in einem zweiten Verfahrensschritt mit einer Säure neutralisiert werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff „Modifizierung ionischer Flüssigkeiten“ im Allgemeinen ein Austausch (Substitution) des Anions der ionischen Flüssigkeit verstanden.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete, zu modifizierende ionische Flüssigkeit ist vorzugsweise präparativ leicht zugänglich. Geeignete ionische Flüssigkeiten weisen demnach vorzugsweise die allgemeine Formel (I)



auf, wobei

n = 1, 2, 3 oder 4 ist und

5

das Kation [Q⁺] ein Phosphonium- und/oder Ammonium-Kation ist, das aus der nachfolgend dargestellten Gruppe ausgewählt ist, nämlich aus

- quarternären Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel

10



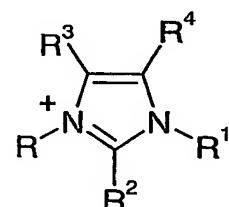
- Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel

15



- Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel

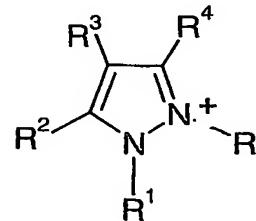
20



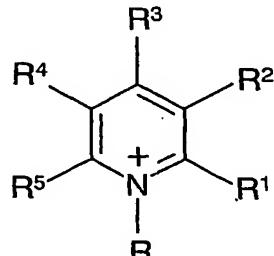
sowie allen dieser Formel analogen isomeren Imidazoliniumkationen und Imidazolidiniumkationen,

25

- H-Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel



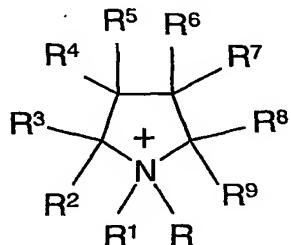
- sowie 3H-Pyrazolium-Kationen, 4H-Pyrazolium-Kationen, 1-Pyrazolinium-Kationen, 2-Pyrazolinium-Kationen und 3-Pyrazolinium-Kationen,
- Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel



5

- sowie Pyridazinium-, Pyrimidinium- und Pyrazinium-Kationen,

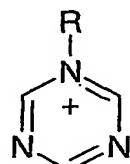
- Pyrrolidinium-Kationen der allgemeinen Formel



10

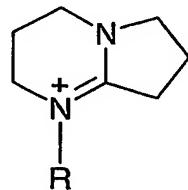
- fünf- bis mindestens sechsgliedrigen heterocyclischen Kationen, die mindestens ein Phosphor- oder Stickstoffatom sowie gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom aufweisen, beispielsweise Thiazolium-, Oxazolium-, 1,2,4-Triazolium- oder 15 1,2,3-Triazolium-Kationen, vorzugsweise solchen Verbindungen, die mindestens einen fünf- bis sechsgliedrigen Heterocyclus enthalten, der ein, zwei oder drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder ein Sauerstoffatom aufweist, besonders bevorzugt solchen Verbindungen mit ein oder zwei Stickstoffatomen,

- 20 - Triazol-Kationen der allgemeinen Formel

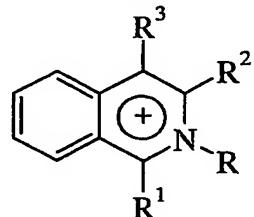


wobei der Triazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, Amino-C₁-C₆-alkyl-, C₅-C₁₂-Aryl- oder C₅-C₁₂-Aryl-C₁-C₆-alkylgruppen,

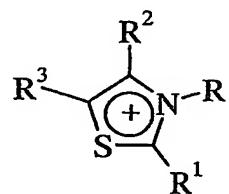
- 5 - dem 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium-Kation sowie dem 1,8-Diazabicyclo-[4.3.0]non-5-enium-Kation



- 10 - Chinolinium-Kationen der allgemeinen Formel

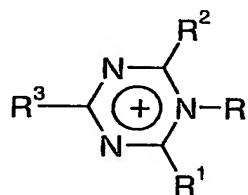


- Thiazolium-Kationen der allgemeinen Formel



15

- Triazinium-Kationen der allgemeinen Formel



- 20 sowie Oligo- und Polymere, die diese Kationen enthalten, wobei die Reste R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauer-

- stoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere gegebenenfalls substituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können.
- 10 Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Edukt verwendete, zu modifizierende ionische Flüssigkeit enthält als Kation vorzugsweise ein heterocyclisches Kation, besonders bevorzugt ein Imidazolium-, ein Pyridinium- oder ein Phosphonium-Kation, insbesondere ein Imidazolium-Kation, speziell ein 1,3-substituiertes Imidazoliumkation, beispielsweise 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-propylimidazolium, 1-Isopropyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-pentylimidazolium, 1-Hexyl-3-methylimidazolium, 1-Heptyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-octylimidazolium, 1-Decyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-benzylimidazolium, 1-Methyl-3-(3-phenylpropyl)imidazolium, 1-(2-Ethyl)hexyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-nonylimidazolium, 1-Methyl-3-decylimidazolium, 1,2,3 Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium oder 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium enthalten.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten ionischen Flüssigkeiten enthalten ein Anion [Z]ⁿ⁻, wobei dieses für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_nA steht, wobei n eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt.

- Das Anion [Z]ⁿ⁻ der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten, zu modifizierende ionischen Flüssigkeit ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogeniden, Arylsulfonaten, Alkylsulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfaten, Hydrogencarbonat, Carbonat, Alkylcarbonate, Triflaten und Carboxylaten. Dabei sind Anionen [Z]ⁿ⁻ bevorzugt, die mit den verwendeten Kationen der Alkoholate oder Hydroxide schwer lösliche Salze bilden.
- 35 In dem ersten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die zuvor beschriebene, zu modifizierende ionische Flüssigkeit mit einem Hydroxid, einem Hydrogencarbonat, einem Carbonat, einem Carboxylat oder einem Alkoholat umgesetzt. Hierbei bildet sich eine stark basische ionische Flüssigkeit der allgemeinen Formel (II)



mit

5

$[X]^{n-} = OH^-$, Hydrogencarbonate HCO_3^- , Carbonate CO_3^{2-} , Carboxylate und Alkoholate.

Der pK_s -Wert der korrespondierenden Säure des Anions der stark basischen ionischen Flüssigkeit ist vorzugsweise größer 1,9, besonders bevorzugt größer 3, insbesondere

10 größer 4, speziell größer 7.

Die Kationen der verwendeten Hydroxide, Hydrogencarbonate, Carbonate, Carboxylate oder Alkoholate sind vorzugsweise so ausgewählt, dass das in dem ersten Verfahrensschritt gebildete Salz aus dem Kation und dem Anion $[Z]^{n-}$ in dem verwendeten Lösemittel schwer löslich ist und ausfällt. Geeignete Kationen sind beispielsweise Alkali-

15 Erdalkalikationen und Ammoniumkationen, besonders bevorzugt Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} und Mg^{2+} , insbesondere Li^+ , Na^+ , K^+ und Ba^{2+} , speziell K^+ , Na^+ und Ba^{2+} .

Falls in dem ersten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Alkoholat

20 verwendet wird, so ist dieses Alkoholat vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoholaten RO^- mit R = C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl und C₅-C₁₂-Cycloalkyl. Besonders bevorzugt wird das Alkoholat ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

tert.-Butanol, n-Butanolat, iso-Propanolat, n-Propanolat, iso-Butanolat, Ethanolat, Methanolat, n-Pentanolat, iso-Pentanolat, 2-Ethylhexanolat, 2-Propylheptanolat, Nonanolat, Octanolat, Decanolat und Isomeren der zuvor erwähnten Alkoholate. Insbesondere wird das Alkoholat ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus tert.-Butanolat, iso-Propanolat, Ethanolat und Methanolat. Speziell ist das Alkoholat tert.-Butanolat oder Methanolat.

30 Falls in dem ersten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Carboxylat verwendet wird, so ist dieses Carboxylat vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acetat, Propionat, Benzoat, n- und iso-Butyrat und Pivalat.

35 Falls in dem ersten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Hydroxid verwendet wird, so ist dieses Hydroxid vorzugsweise Bariumhydroxid.

Falls in dem erfindungsgemäßen Verfahren die verwendete, zu modifizierende ionische Flüssigkeit mit einem Alkoholat umgesetzt wird, so findet diese Umsetzung vorzugs-

weise in einem alkoholischen Lösemittel statt. Geeignet sind beispielsweise tert.-Butanol, iso-Butanol, iso-Propanol, Ethanol, Methanol, n-Butanol, n-Propanol, n-Pentanol, iso-Pentanol, 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, Nonanol, Octanol, Isomengemische und Gemische der zuvor erwähnten Alkohole. Besonders bevorzugt sind 5 tert.-Butanol, iso-Propanol, Ethanol und Methanol. Insbesondere bevorzugt sind tert.-Butanol und Methanol.

Die Umsetzung kann aber auch in konventionellen Lösemitteln durchgeführt werden, beispielsweise Ether, wie Methyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Glyme; 10 Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Chloroform, Methylenchlorid, Diethylacetamid, Diethylketon, Methylethylketon, Dimethylharnstoff oder Amine, wie Triethylamin, Pyridin oder Pyrrolidin.

Die Umsetzung kann auch in Mischungen der zuvor erwähnten Alkohole und konventionellen Lösemitteln – sofern diese miteinander mischbar sind – durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann die Umsetzung in dem ersten Verfahrensschritt auch direkt in dem 15 Alkoholat oder Hydroxid durchgeführt werden, sofern dieses flüssig ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung findet die Umsetzung in Gegenwart einer Säure als Lösemittel statt, die in dem zweiten Verfahrensschritt zur Einführung des gewünschten Anions in die ionische Flüssigkeit verwendet wird. In dieser Ausführungsform entfällt die Zugabe der Säure im zweiten Verfahrensschritt vorzugsweise. 20

25 Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren die verwendete, zu modifizierende ionische Flüssigkeit mit Bariumhydroxid umgesetzt wird, so findet diese Umsetzung vorzugsweise in Wasser als Lösemittel statt. Allerdings können auch die zuvor diskutierten konventionellen Lösemittel, gegebenenfalls in Mischung mit Wasser, verwendet werden.

30 Die Verwendung von Bariumhydroxid ist besonders bevorzugt, wenn als Edukt ionische Flüssigkeiten verwendet werden, die ein Sulfatanion oder Hydrogensulfatanion aufweisen, da sich das schwer lösliche BaSO₄ bildet. Als Bariumhydroxid wird vorzugsweise Ba(OH)₂ · 8 H₂O verwendet.

35 Die Umsetzung der verwendeten, zu modifizierenden ionischen Flüssigkeit mit dem Alkoholat oder dem Bariumhydroxid erfolgt bei Temperaturen von vorzugsweise 5 bis 100 °C, besonders bevorzugt 10 bis 90 °C, insbesondere 30 bis 85 °C. Die Umsetzungs-

- dauer beträgt dabei vorzugsweise 1 bis 16 h, besonders bevorzugt 30 min bis 3 h, insbesondere 10 min bis 2 h. Da Bariumhydroxid in der Mehrzahl der verwendeten Lösemittel nur mäßig löslich ist, kann es bevorzugt sein, dass die erfindungsgemäße Umsetzung unter Einsatz von Bariumhydroxid in Gegenwart der korrespondierenden Säure des Anions $[A]^{n-}$, das in die ionische Flüssigkeit eingeführt werden soll, durchgeführt wird. Besonders bevorzugt ist dabei, dass 1 Äquivalent der korrespondierenden Säure verwendet wird, so dass sich zunächst ein besser lösliches gemischtes Bariumsalz bildet, das mit der zu modifizierenden ionischen Flüssigkeit umgesetzt wird.
- 10 Beim Einsatz von Bariumhydroxid oder von gemischten Bariumsalzen kann die ionische Flüssigkeit durch deren Zugabe in eine Lösung der Bariumhydroxids oder des gemischten Bariumsalzes umgesetzt werden. Alternativ ist es auch möglich, dass das Bariumhydroxid oder das gemischte Bariumsalz vorgelegt wird und die verwendete, zu modifizierende ionische Flüssigkeit, gegebenenfalls in Wasser und/oder einem der zuvor beschriebenen konventionellen Lösemittel gelöst, zugegeben wird.

In dem ersten Verfahrensschritt bildet sich durch die Umsetzung der verwendeten, zu modifizierenden ionischen Flüssigkeit mit dem Alkoholat oder mit dem Bariumhydroxid gegebenenfalls ein schwerlöslicher Niederschlag, beispielsweise von Alkali- oder Erdalkalihalogeniden bei Verwendung von entsprechenden Alkoholaten und ionischen Flüssigkeiten, die Halogenidionen enthalten, oder von Bariumsulfat bei Verwendung von Bariumhydroxid und ionischen Flüssigkeiten, die Sulfationen oder Hydrogensulfat-anionen enthalten. Daher wird nach dem ersten Verfahrensschritt der ausgefallene Feststoff gegebenenfalls abgetrennt.

25 Die in dem ersten Verfahrensschritt erhaltene ionische Flüssigkeit $[Q^+]_n[X]^{n-}$ kann vor dem zweiten Verfahrensschritt gegebenenfalls isoliert werden.

In dem zweiten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die erhaltene stark basische ionische Flüssigkeit mit einer Säure $[H^+]_n[A]^{n-}$ neutralisiert. Hierfür geeignete Säuren weisen einen kleineren pK_s -Wert als die korrespondierenden Säuren des Anions $[X]^{n-}$ auf.

35 Als Säuren kommen hierfür Brönsted- und Lewis-Säuren in Betracht. Welche Säuren als Brönsted- oder Lewissäuren bezeichnet werden, wird in Hollemann-Wiberg, Lehrbuch, der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin New York 1985, S. 235 bzw. S. 239 beschrieben. Zu den Lewissäuren im Sinne dieser Erfindung zählen auch die als Friedel-Crafts-Katalysatoren verwendeten Lewissäuren, die

in George A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. I, 191 bis 197, 201 und 284-90 (1963) beschrieben sind. Als Beispiele genannt seien Aluminiumtrichlorid (AlCl_3), Eisen(III)chlorid (FeCl_3), Aluminiumtribromid (AlBr_3) und Zinchlorid (ZnCl_2).

- 5 Allgemein enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden Lewis-Säuren kationische Formen der Metalle der Gruppen Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb und VIII des Periodensystems der Elemente sowie der seltenen Erden, wie beispielsweise Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium oder Lutetium.

10

Genannt seien besonders Zink, Cadmium, Beryllium, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Erbium, Germanium, Zinn, Vanadium, Niob, Skandium, Yttrium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Palladium, Thorium, Eisen, Kupfer und Kobalt. Bevorzugt sind Bor, Zink, Cadmium, Titan, Zinn, Eisen, Kobalt.

15

Als Gegenionen der Lewis-Säure kommen in Frage F-, Cl^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , Γ , IO_3^- , CN^- , OCN^- , SCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , HCO_3^2- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2PO_2^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, Dithiocarbamat, Salicylat, $(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})^-$, $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)^-$, $(\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{O}_2)^-$ sowie $(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n-2}\text{O}_4)^{2-}$, wobei n für 1 bis 20 steht, Methansulfonat (CH_3SO_3^-), Trifluormethansulfonat (CF_3SO_3^-), Toluolsulfonat ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$), Benzolsulfonat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$), Hydroxid (OH^-), Anionen aromatischer Säuren wie Benzoesäure, Phtalsäure, und dergleichen und 1,3-Dicarbonylverbindungen.

25

Weiterhin genannt seien Carboxylate, insbesondere sind zu erwähnen Formiat, Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat, Stearat sowie Oxalat, Acetylacetonat, Tartrat, Acrylat und Methacrylat, bevorzugt Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat, Acetylacetonat, Acrylat und Methacrylat.

30

Weiterhin kommen als Lewis-Säuren borhaltige Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{BR}'_n (\text{OR}'')_m$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ und $m = 3-n$ in Betracht, worin R' und R'' , jeweils unabhängig voneinander, Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere

Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein kann. Die Reste R' können auch miteinander verbunden sein.

Als bevorzugte Beispiele für Lewis-Säuren seien neben den oben angeführten AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3 und ZnCl_2 genannt BeCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , ZnSO_4 , CuCl_2 , CuCl , $\text{Cu(O}_3\text{SCF}_3)_2$, CoCl_2 , CoI_2 , FeCl_2 , $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$, $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$, TiCl_4 , TiCl_3 ,
 10 $\text{ClTi}(\text{O}i\text{Pr})_3$, SnCl_2 , SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{SO}_4)$, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, MnCl_2 , MnBr_2 , ScCl_3 , BPh_3 , BCl_3 , BBr_3 ,
 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $\text{BF}_3 \cdot \text{OMe}_2$, $\text{BF}_3 \cdot \text{MeOH}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{B}(\text{CF}_3\text{COO})_3$,
 $\text{B}(\text{OE})_3$, $\text{B}(\text{OMe})_3$, $\text{B}(\text{O}/\text{Pr})_3$, $\text{PhB}(\text{OH})_2$, $\text{PhB}(\text{OR})_2$ (mit R = H, Alkyl), 3-MeO-
 $\text{PhB}(\text{OH})_2$, 4-MeO- $\text{PhB}(\text{OH})_2$, 3-F- $\text{PhB}(\text{OH})_2$, 4-F- $\text{PhB}(\text{OH})_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$,
 $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$, $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$, $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$, Ph_2AlCl , PhAlCl_2 ,
 15 $\text{Al}(\text{acac})_3$, $\text{Al}(\text{O}/\text{Pr})_3$, $\text{Al}(\text{OnBu})_3$, $\text{Al}(\text{OsekBu})_3$, $\text{Al}(\text{OE})_3$, GaCl_3 , ReCl_5 , ZrCl_4 , NbCl_5 ,
 VCl_3 , CrCl_2 , MoCl_5 , YCl_3 , CdCl_2 , CdBr_2 , SbCl_3 , SbCl_5 , BiCl_3 , ZrCl_4 , UCl_4 , LaCl_3 ,
 CeCl_3 , $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$, $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$, SmCl_3 , SmI_2 , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und TaCl_5 .

Die Lewis-Säuren können durch Alkali- oder Erdalkalimetallhalogenide, beispielsweise
 20 LiCl oder NaCl , stabilisiert sein. Dazu werden die (Erd-)Alkalimetallhalogenide zur Lewis-Säure im molaren Verhältnis 0-100:1 gemischt.

Weitere geeignete Säuren sind beispielsweise Iodwasserstoff (HI), Fluorwasserstoff (HF), Chlorwasserstoff (HCl), Salpetersäure (HNO_3), salpetrige Säure (HNO_2), Bromwasserstoffsäure (HBr), Kohlensäure (H_2CO_3), Methylkohlensäure ($\text{HO}(\text{CO})\text{OCH}_3$), Ethylkohlensäure ($\text{HO}(\text{CO})\text{OC}_2\text{H}_5$), n-Butylkohlensäure, Schwefelsäure (H_2SO_4), Hydrogensulfat (HSO_4^-), Methylschwefelsäure ($\text{HO}(\text{SO}_2)\text{OCH}_3$), Ethylschwefelsäure ($\text{HO}(\text{SO}_2)\text{OC}_2\text{H}_5$), Phosphorsäure (H_3PO_4), Dihydrogenphosphat (H_2PO_4^-), Ameisensäure (HCOOH), Essigsäure (CH_3COOH), Propionsäure, n- und iso-Buttersäure, Pivalinsäure, para-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Benzoësäure, 2,4,6-Trimethylbenzoësäure, Mandelsäure, Methansulfonsäure oder Trifluormethansulfonsäure.

Weitere geeignete Säuren können von den nachfolgenden Anionen $[\text{A}]^{n-}$ abgeleitet werden, wobei das Anion ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
 35 - den Halogeniden, halogenhaltigen Verbindungen bzw. Pseudohalogeniden der Formel:

Br^- , BF_4^- , PF_6^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , FeCl_4^- , BCl_4^- , SbF_6^- , AsF_6^- , ZnCl_3^- , SnCl_3^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}^-$, CF_3CO_2^- , $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$, CN^- , SCN^- , OCN^-

- den Sulfaten, Sulfiten oder Sulfonaten der allgemeinen Formel:

SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , HSO_3^- , R^aOSO_3^- , R^aSO_3^-

- 5 - den Phosphaten der allgemeinen Formel

PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{R}^a\text{PO}_4^{2-}$, HR^aPO_4^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_4^-$

- den Phosphonaten oder den Phosphinaten der allgemeinen Formel

R^aHPO_3^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_2^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_3^-$

- den Phosphiten der allgemeinen Formel

PO_3^{3-} , HPO_3^{2-} , H_2PO_3^- , $\text{R}^a\text{PO}_3^{2-}$, R^aHPO_3^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_3^-$

- den Phosphoniten oder den Phosphiniten der allgemeinen Formel

$\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_2^-$, R^aHPO_2^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}^-$, R^aHPO^-

- den Carbonsäuren der allgemeinen Formel

R^aCOO^-

- 15 - den Boraten der allgemeinen Formel

BO_3^{3-} , HBO_3^{2-} , H_2BO_3^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{BO}_3^-$, R^aHBO_3^- , $\text{R}^a\text{BO}_3^{2-}$, $[\text{BR}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{R}^d]^-$

- den Boronaten der allgemeinen Formel

$\text{R}^a\text{BO}_2^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{BO}^-$

- den Carbonaten oder den Kohlensäureestern der allgemeinen Formel

HCO_3^- , CO_3^{2-} , R^aCO_3^-

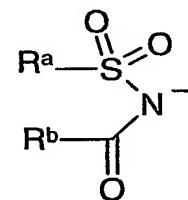
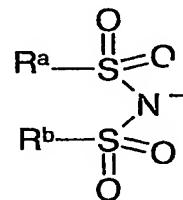
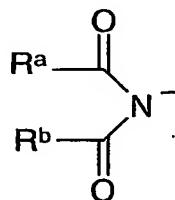
- den Silikaten oder den Kieselsäuresäureestern der allgemeinen Formel

SiO_4^{4-} , HSiO_4^{3-} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, H_3SiO_4^- , $\text{R}^a\text{SiO}_4^{3-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_4^-$, $\text{HR}^a\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{R}^a\text{SiO}_4^-$, $\text{HR}^a\text{R}^b\text{SiO}_4^-$

- den Alkyl- bzw. Arylsilan-Salzen der allgemeinen Formel

$\text{R}^a\text{SiO}_3^{3-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_2^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_3^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_2^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_3^{2-}$

- den Carbonsäureimiden, Bis(sulfonyl)imiden oder Sulfonylimiden der allgemeinen Formel



30

- den Alkoxiden oder Aryloxide der allgemeinen Formel

R^aO^-

- den komplexen Metallionen wie $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, MnO_4^- , $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$

- Nitrit; Nitrat, Dicyanamid,

- wobei die Reste R^a, R^b, R^c unabhängig voneinander jeweils C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere nicht-benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können.
- Weitere geeignete Säuren können von den nachfolgenden Anionen [A]ⁿ⁻ abgeleitet werden, wobei das Anion ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
- tetrasubstituiertes Borat der allgemeinen Formel [BR^dR^eR^fR^g]⁻, wobei R^d bis R^g unabhängig voneinander für Fluor oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;
 - (Fluoralkyl)fluorphosphat der allgemeinen Formel [PF_x(C_yF_{2y+1-z}H_z)_{6-x}]⁻, wobei 1 ≤ x ≤ 6, 1 ≤ y ≤ 8 und 0 ≤ z ≤ 2y+1;
 - Methid der allgemeinen Formel
- $$\left[\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-R}^j \\ | \\ \text{R}^h\text{-O}_2\text{S} \quad \text{---} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{SO}_2\text{-R}^i \end{array} \right]^-$$
- wobei R^h bis R^j unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

- Imidanionen -CO-N⁻-CO-, Sulfonimididanionen -SO₂-N-SO₂⁻ und gemischten Carbosulfoimididanionen -SO₂-N⁻-CO-.

5 Die Ladung "n-" des Anions [A]ⁿ⁻ beträgt "1-", "2-" oder "3-". Als Beispiele zweifach negativ geladener Anionen seien Sulfat, Hydrogenphosphat und Carbonat genannt. Als Beispiel eines dreifach negativ geladenen Anions sei Phosphat genannt.

10 Die Zugabe der Säure zu der ionischen Flüssigkeit [Q⁺]_n[X]ⁿ⁻ kann stöchiometrisch oder titrimetisch bis zu einem pH-Wert erfolgen, der dem Äquivalenzpunkt des entsprechenden Säure-Base-Paars entspricht. Die Säure kann in weiteren Ausführungsformen allerdings auch im Über- oder Unterschuß verwendet werden. So kann die Menge an Säure 0,5 bis 1,5 Äquivalente, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 Äquivalente, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,1 Äquivalente, insbesondere 1,0 Äquivalent, jeweils bezogen auf die ionische 15 Flüssigkeit [Q⁺]_n[X]ⁿ⁻, betragen.

20 Falls in dem erfindungsgemäßen Verfahren die verwendete, zu modifizierende ionische Flüssigkeit mit einem Alkoholat umgesetzt wird, so bildet sich in der Neutralisation der entsprechende Alkohol. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher bei Verwendung von Alkoholaten nach der Neutralisation der in der Neutralisation gebildete Alkohol destillativ entfernt.

25 Die Neutralisation im zweiten Verfahrensschritt findet bei Temperaturen von vorzugsweise - 10 bis 100°C, besonders bevorzugt 0 bis 90°C, insbesondere 10 bis 60°C, statt. Die Umsetzungsdauer beträgt dabei vorzugsweise 1 bis 16 h, besonders bevorzugt 30 min bis 3 h, insbesondere 10 min bis 2 h.

30 Der erste und/oder der zweite Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens können gegebenenfalls unter Schutzgas, beispielsweise Stickstoff, Edelgase oder Kohlendioxid durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Vorrichtung durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise übliche Vorrichtungen, wie sie in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 20, John Wiley & Son's, New York 1996, Seiten 1.040 bis 1.055 beschrieben sind, wie Rührkes-

selreaktoren, Schlaufenreaktoren, Gasumlaufreaktoren, Blasensäulenreaktoren oder Rohrreaktoren, jeweils gegebenenfalls mit Vorrichtungen zur Abfuhr von Reaktionswärme. Die Reaktion kann dabei auch in mehreren, beispielsweise zwei oder drei, der vorgenannten Vorrichtungen durchgeführt werden.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man unter dem Begriff der funktionellen Gruppe Gruppen, welche an ein Kohlenstoffatom oder ein Heteroatom gebunden sein können. Als geeignete Beispiele seien -OH (Hydroxy), =O (insbesondere als Carbonylgruppe), -NH₂ (Amino), =NH (Imino), -COOH (Carboxy), -CONH₂ (Carboxamid) und -CN (Cyano) genannt. Funktionelle Gruppen und Heteroatome können auch direkt benachbart sein, so dass auch Kombinationen aus mehreren benachbarten Atomen, wie etwa -O- (Ether), -S- (Thioether), -COO- (Ester), -CONH- (sekundäres Amid) oder -CONR- (tertiäres Amid), mit umfasst sind.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich beispielsweise zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten der allgemeinen Formel $[Q^+] [BR'_n(OR'')_m^-]$ mit n = 1, 2, 3 und m = 4 - n.

20 Ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel $[Q^+] [BR'_n(OR'')_m^-]$ mit n = 1, 2, 3 und m = 4 - n sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Hierin bedeuten R' und R'', jeweils unabhängig voneinander, Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, 25 Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein kann. Die Reste R' können auch miteinander verbunden sein.

Das Kation [Q⁺] weist vorzugsweise die zuvor definierten Strukturen für Kationen auf.

35 Das Kation [Q⁺] ist besonders bevorzugt ein N,N-Dialkylimidazolium-Kation.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die ionische Flüssigkeit der allgemeinen Formel $[Q^+] [BR_n(OR'')_m^-]$ das Anion $[BPh_3OR']$ mit der für R' zuvor angegebenen Bedeutung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die ionische Flüssigkeit $[Q^+]$ 5 $[BR'_n(OR'')_m^-]$ als Anion $[BPh_3OR']$ und als Kation ein N, N-Dialkylimidazolium-Kation.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeuten

gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen,

10 Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₁ – C₁₈-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α,α -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-

15 Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxy-carbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Di-oxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-

20 yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxy-ethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Amino-ethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-

25 Aminohexyl, 2-Methylamino-ethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylamino-hexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Di-methylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl und,

gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂-

35 C₁₈-Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-

3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

Bilden zwei Reste einen Ring, so können diese Reste gemeinsam bedeuten 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1-C₁-C₄-Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen.

Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

15

Weiterhin befindet sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt befinden sich mindestens zwei Kohlenstoffatome zwischen zwei Heteroatomen.

20 Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, *iso*-Propylimino, n-Butylimino oder *tert*-Butylimino sein.

Weiterhin bedeuten

25 funktionelle Gruppen Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkyloxycarbonyl, Cyano oder C₁-C₄-Alkyloxy,

gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₆-C₁₂-Aryl beispielsweise Phenyl, 30 Tollyl, Xylyl, α -Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, *iso*-Propylphenyl, *tert*-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropyl-naphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 35 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl,

gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl,

- 5 Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl,
ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclus beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrryl, Pyridyl, Indolyl, Benzo-
10 xazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methyl-chinolyl, Dimethylpyrrolyl, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl und

C₁-C₄-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder

- 15 tert.-Butyl.

Bevorzugt sind R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Was-
serstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-
ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Benzyl, Acetyl, Dimethy-
20 lamino, Diethylamino und Chlor.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kommen prinzipiell alle Heteroatome in Frage, welche in der Lage sind, formell eine -CH₂-, eine -CH=, eine C≡ oder eine =C= - Gruppe zu ersetzen. Enthält der Kohlenstoff enthaltende Rest Heteroatome, so sind Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Silizium bevorzugt. Als bevorzugte Gruppen seien insbesondere -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR-, -N=, -PR-, -PR₂ und -SiR₂- genannt, wobei es sich bei den Resten R um den verbleibenden Teil des Kohlenstoff enthaltenden Rests handelt.

- 30 Die vorliegende Erfindung betrifft darüber hinaus Lösungen, enthaltend mindestens eine ionische Flüssigkeit, die nach dem zuvor beschriebenen Verfahren erhalten werden.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Lösungen, enthaltend mindestens

- 35 eine ionische Flüssigkeit der allgemeinen Formel (II)



mit

$[X]^{n-} = OH^-$, OR^- mit $R = C_1-C_{18}$ -Alkyl, C_6 -Alkyl, C_5-C_{12} -Cycloalkyl, HCO_3^- , CO_3^{2-} ,

- 5 die durch Umsetzung einer ionischen Flüssigkeit, die enthält als Kation ein Phosphonium- und/oder Ammoniumkation und ein Anion, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Halogeniden, Arylsulfonaten, Alkylsulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfaten, Hydrogencarbonat, Carbonat, Triflates und Carboxylaten mit einem Alkoholat oder einem Hydroxid erhalten werden.

10

Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur universellen Herstellung von ionischen Flüssigkeiten durch Einführung eines nahezu beliebigen Anions bereit. Dabei wird zunächst ein Alkoholat oder Hydroxid einer ionischen Flüssigkeit hergestellt, das anschließend mit einer nahezu beliebigen Säure protoniert und auf diese Weise mit einem Anion versehen werden kann. Dabei ist das erfindungsgemäß Verfahren zur Herstellung einer Vielzahl an unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten geeignet. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren ist das erfindungsgemäß Verfahren kostengünstig durchzuführen.

- 15 20 Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

- 25 EMIM = Ethylmethyimidazolium

BMIM = Butylmethyimidazolium

I. *Erfindungsgemäß Versuche (Alkoholatmethode)*

30

1. Herstellung von EMIM Acetat

92,6 g (0,825 mol) Kalium tert-Butylat werden in 1000 ml n-Butanol bei 60°C gelöst. Anschließend kühlt man auf RT ab und löst 120,9 g (0,825 mol) geschmolzenes EMIM Chlorid (Schmp. Ca. 85°C) in die Lösung fließen. Es fällt sofort ein Niederschlag von 35 KCl aus. Das Reaktionsgemisch wird noch 3 h bei RT gerührt und dann filtriert. Der Niederschlag wird mit n-Butanol nachgewaschen. Man erhält 747,2 g Filtrat, das stark alkalisch reagiert (pH 14). Eine Probe des Filtrats wird gegeben 0,5 M HCl titriert. Demnach sind in dem Filtrat 0,666 mol EMIM tert-Butylat enthalten. In das Filtrat wird

nun zur Neutralisation des EMIM tert-Butylats die stöchiometrischen Menge = 49,5 g (0,825 mol) Eisessig gegeben. Die Lösemittel werden im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Öl wird zur Entfernung von Spuren möglicherweise überschüssiger Essigsäure mit Ethylacetat extrahiert und im Hochvakuum bei 70°C getrocknet. Es werden 133,7 g (0,785 mol) EMIM Acetat erhalten. Die Ausbeute beträgt 95,2 %. Der Chloridgehalt beträgt 0,52 %, der Wassergehalt 0,04 %.

2. Herstellung von EMIM Tosylat

185,2 g (1,65 mol) Kalium tert-Butylat werden in 2000 ml n-Butanol bei 60°C gelöst. Anschließend lässt man 242,0 g (1,65 mol) geschmolzenes EMIM Chlorid (Schmp. Ca. 85°C) in die Lösung fließen. Es fällt sofort ein Niederschlag von KCl aus. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 min bei 60°C gerührt und dann filtriert. Der Niederschlag wird mit n-Butanol nachgewaschen. In das Filtrat wird nun zur Neutralisation des EMIM tert-Butylats p-Toluolsulfonsäure gegeben. Die Lösemittel werden im Vakuum entfernt. Das 1H NMR Spektrum des zurückbleibenden Öls zeigt, dass neben EMIM Tosylat noch 25 % überschüssige p-Toluolsulfonsäure sowie n-Butanol und tert-Butanol enthalten sind.

3. Herstellung von EMIM Acetat

119,6 (0,3 mol) EMIM Cl werden als 36,8%ige Lösung in Ethanol bei RT vorgelegt. In diese Lösung lässt man 97,1 g (0,3 mol) einer 21 %igen Natriumethylatlösung fließen. Es fällt sofort ein Niederschlag von NaCl aus. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 min bei RT gerührt und dann filtriert. Der Niederschlag wird mit Ethanol nachgewaschen. Man erhält 183,5 g Filtrat, das stark alkalisch reagiert (pH 14). Eine Probe des Filtrats wird gegen 0,5 M HCl titriert. Demnach sind in dem Filtrat 0,271 mol EMIM Ethanolate enthalten. In das Filtrat wird nun zur Neutralisation des EMIM Ethanolats die stöchiometrische Menge = 16,26 g (0,271 mol) Eisessig gegeben. Die Lösemittel werden im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Öl wird zur Entfernung von Spuren möglicherweise überschüssiger Essigsäure mit Ethylacetat extrahiert und im Hochvakuum bei 50°C getrocknet. Es werden 41,3 g (0,24 mol) EMIM Acetat erhalten. Die Ausbeute bezüglich des EMIM Ethanolats beträgt 90 %. Der Chloridgehalt beträgt 5,6 %, der Wassergehalt 0,29 %.

4. Herstellung von BMIM Acetat

In 100,0 g (0,309 mol) 21 %ige Natriumethylatlösung werden bei 60°C 53,9 g (0,309 mol) BMIM Chlorid zugegeben. Es fällt sofort ein Niederschlag von NaCl aus. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 h bei 60°C gerührt und dann filtriert. Der Niederschlag wird mit Ethanol nachgewaschen. Man erhält 268,3 g Filtrat, das stark alkalisch reagiert

(pH14). Eine Probe des Filtrats wird gegen 0,5 M HCl titriert. Demnach sind in dem Filtrat 0,2233 mol BMIM Ethanolat enthalten. In das Filtrat wird nun zur Neutralisation des BMIM Ethanolats die stöchiometrische Menge = 13,2 g (0,22 mol) Eisessig gegeben. Die Lösemittel werden im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Öl wird zur Entfernung von Spuren möglicherweise überschüssiger Essigsäure mit Ethylacetat extrahiert und im Hochvakuum bei 50°C getrocknet. Es werden 41,9 g (0,21 mol) EMIM Acetat erhalten. Die Ausbeute bezüglich des BMIM Ethanolats beträgt 95 %. Der Chloridgehalt beträgt 0,59%.

10 **5. Herstellung einer ionischen Flüssigkeiten durch Umsetzung einer basischen ionischen Flüssigkeit mit einer Lewissäure**

9 g (0,08 mol) Kalium-tert-butanolat werden in 100 ml n-Butanol bei 60°C gelöst. Nach Abkühlen auf RT werden 11,7 g (0,08 mol) EMIM Cl als Schmelze zugegeben. Man röhrt noch 3 Stunden bei RT und filtriert dann das ausgefallene KCl ab und spült mit n-Butanol nach. Es werden 97,9 g Mutterlauge erhalten, die laut Titration gegen 0,5 M HCl 0,076 mol Butanolat enthalten, was einer Ausbeute in diesem Schritt von 95% entspricht. 18,5 g (0,076 mol) Triphenylbor werden in 100 ml n-Butanol gelöst. Anschließend tropft man die 97,9 g der butanolischen Lösung des EMIM Butanolats in die Lösung des Triphenylbor. Eine exotherme Reaktion wird beobachtet. Nach vollständiger Zugabe wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Es bleiben 30,8 g ionische Flüssigkeit zurück, was einer Ausbeute von 95% entspricht. Laut ¹H NMR handelt es sich um die ionische Flüssigkeit EMIM Triphenyl-n-butoxyborat. Das zunächst eingesetzte tert-Butanolat hat sich in überschüssigem n-Butanol, das als Lösemittel eingesetzt wurde, in n-Butanolat umgewandelt. Das ¹H NMR Spektrum (CDCl₃) zeigt die entsprechenden Signale bei 7,5 ppm (m, 6H, o-Ph-H), 7,25 ppm (1H, N-CH-N), 7,0 (m, 6H, m-Ph-H), 6,9 (m, 3H, p-Ph-H), 6,35 ppm (s, 1H, N-CH-CH-N), 6,25 ppm (s, 1H, N-CH-CH-N), 3,62 (t, 2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 3,4 (q, 2H, CH₃CH₂N), 2,95 ppm (s, 3H, N-CH₃), 1,5 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1,4 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1,05 (t, 3H, CH₃CH₂N), 0,9 (t, 3H, OCH₂CH₂CH₂CH₃). Im Bor NMR ist das Signal eines Borates bei ca. -0,5 ppm zu sehen. Es liegt also kein freies Triphenylbor mehr vor, das bei 67 ppm liegen würde. Die ionische Flüssigkeit hat einen Schmelzpunkt von 99°C, nach Umkristallisieren aus Ethylacetat von 105°C.

II. Erfindungsgemäße Versuche (Bariummethode)

35

1. Herstellung von EMIM Acetat

220,8 g (0,72 mol; enthält noch überschüssige H₂SO₄) EMIM HSO₄, werden in 600 ml Wasser gelöst. 523,8 g (1,66 mol) BaOH₂*8H₂O werden innerhalb von 30 min bei RT

in Portionen zugegeben. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und 2 Stunden nachgekürt. Man lässt über Nacht abkühlen und filtriert das ausgefallene BaSO₄ mit Celite als Filterhilfsmittel über eine Nutsche ab. Es werden 995,4 g Filtrat erhalten, das lt. Titration gegen 0,5 M HCl 0,65 mol EMIM OH enthält. 43,5 g (0,72 mol) Eisessig werden zugegeben. Wasser wird am Rotationsverdampfer entfernt, das zurückbleibende Öl mit Ethylacetat extrahiert. Um Wasserreste zu entfernen, wird das Öl mit n-Butanol versetzt und dieses anschließend im Vakuum abdestilliert. Man erhält 108,3 g (0,636 mol) EMIM Acetat. Die Ausbeute in Bezug auf EMIM OH beträgt 98 %. Die Ausbeute in Bezug auf EMIM HSO₄ beträgt 88 %. Bei dem Öl handelt es sich lt. ¹H NMR um die ionische Flüssigkeit EMIM Acetat. Der Chloridgehalt beträgt 180 ppm, der Schwefelgehalt 160 ppm, der Bariumgehalt 650 ppm, der Wassergehalt 0,68 %.

2. Herstellung von EMIM Acetat

453,5 g (1,441 mol) BaOH₂*8H₂O werden in 600 g Wasser suspendiert. Man heizt auf 80°C auf. Das Bariumsalz schmilzt bei ca. 80°C und liegt nun als Emulsion mit Wasser vor. In die Emulsion tropft man 220,8 g (0,72 mol; enthält überschüssige H₂SO₄) EMIM HSO₄, wobei die Temperatur auf 100°C ansteigt. Trotz des ausgefallenen BaSO₄ bleibt die Suspension gut rührbar. Nach 2 Stunden Nachröhren bei 80°C ist das Filtrat sulfatfrei (negativer Sulfattest). Nach Abkühlen filtriert man das ausgefallene BaSO₄ mit Celite als Filterhilfsmittel über eine Nutsche ab. Das Filtrat wird mit 43,5 g Eisessig (0,72 mol) versetzt. Wasser wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückbleibende Öl wird mit Ethylacetat extrahiert. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 113,3 g (0,67 mol) EMIM Acetat. Die Ausbeute beträgt 92 %. Der Chloridgehalt beträgt 60 ppm, der Wassergehalt 0,67 %.

25

3. Herstellung von EMIM Acetat

403,8 g (1,28 mol) BaOH₂*8H₂O werden bei 75°C mit 76,9 g (1,28 mol) Eisessig in 350 g Wasser vorgelegt, wobei eine Lösung erhalten wird. In die Lösung tropft man 266,5 g (1,28 mol) EMIM HSO₄, wobei die Temperatur auf 86°C ansteigt. Trotz des ausgefallenen BaSO₄ bleibt die Suspension gut rührbar. Unter Abkühlen röhrt man 90 min nach und filtriert das ausgefallene BaSO₄ mit Celite als Filterhilfsmittel über eine Nutsche ab. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Zur Trocknung setzt man noch n-Butanol zu und destilliert erneut ab. Das ¹H NMR Spektrum zeigt reines EMIM Acetat.

35

4. Herstellung von EMIM Dihydrogenphosphat

237,57 g (1,0 mol; enthält noch überschüssige H₂SO₄) werden in 600 ml Wasser gelöst. 473,3 g (1,5 mol) BaOH₂*8H₂O werden innerhalb von 30 min bei RT in Portionen zu-

gegeben. Die Temperatur wird auf 60°C erhöht und 2 Stunden nachgerührt. Man lässt über Nacht abkühlen und filtriert das ausgefallene BaSO₄ mit Celite als Filterhilfsmittel über eine Nutsche ab und wäscht mit Wasser nach. Es werden 1320,5 g Filtrat erhalten, das lt. Titration gegen 0,5 M HCl 0,93 mol EMIM OH enthält. 115,3 g (1,0 mol) 85 %ige Phosphorsäure werden zugegeben. Wasser wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand (202,8 g = 0,975 mol) ist ein weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 140°C. Die Ausbeute in Bezug auf EMIM HSO₄ beträgt 98 %. Bei dem Feststoff handelt es sich lt. ¹H NMR um EMIM Dihydrogenphosphat. Der Chloridgehalt beträgt 550 ppm, der Wassergehalt 1,4 %.

10

5. Herstellung von EMIM Saccharinat

315,5 g (1,0 mol) BaOH₂*8H₂O und 186,9 g (1 mol) Saccharin werden in 1000 ml Wasser bei 75°C suspendiert. In die Mischung tropft man innerhalb von 30 min 208,2 g (1,0 mol) EMIM HSO₄, wobei die Suspension dünnflüssiger wird. Nach 30 min Nachröhren war das Filtrat bereits sulfatfrei (negativer Sulfattest). Man filtriert das ausgefallene BaSO₄ mit Celite als Filterhilfsmittel über eine Nutsche ab und wäscht mit Wasser nach. Wasser wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand (nach Trocknen im Vakuum 285 g = 0,971 mol) ist ein Feststoff, bei dem es sich lt ¹H NMR um EMIM Saccharinat handelt. Der Wassergehalt beträgt 0,3 %. Die Ausbeute beträgt 97 %. Der Schmelzpunkt von EMIM Saccharinat beträgt ca. 150°C.

6. Herstellung von EMIM Dihydrogenborat

631 g (2,0 mol) BaOH₂*8H₂O und 123,6 g (2 mol) Borsäure werden in 500 ml Wasser bei 60°C suspendiert. In die Mischung tropft man innerhalb von 60 min 416,4 g (1,0 mol) EMIM HSO₄. Zur besseren Rührbarkeit werden weitere 500 g Wasser zugegeben. Man filtriert das ausgefallene BaSO₄ mit Celite als Filterhilfsmittel über eine Nutsche ab und wäscht mit Wasser nach. Wasser wird mit zugesetztem n-Butanol am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand (nach Trocknen im Vakuum 247,2 g = 1,44 mol) ist ein Feststoff, der lt. ¹H NMR das EMIM Kation enthält. Die Ausbeute beträgt 72 %. 30 Der Schmelzpunkt von EMIM Dihydrogenborat beträgt ca. 40°C.

7. Herstellung von EMIM Cyanurat

315,5 g (1,0 mol) BaOH₂*8H₂O und 129,1 g (1 mol) Cyanursäure werden in 500 ml Wasser bei 60°C suspendiert. In die Mischung tropft man innerhalb von 35 min 208,2 g (1,0 mol) EMIM HSO₄. Nach 8 Stunden Nachröhren wird abgekühlt. Man filtriert das ausgefallene BaSO₄ mit Celite als Filterhilfsmittel über eine Nutsche ab. Wasser wird mit zugesetztem n-Butanol am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand (nach Trocknen im Vakuum 197,5 g = 0,825 mol) ist ein Feststoff, der lt ¹H NMR das EMIM

Kation enthält. Der Chloridgehalt beträgt 0,23 %. Die Ausbeute beträgt 83 %. Der Schmelzpunkt von EMIM Cyanurat beträgt ca. 161°C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Modifizierung ionischer Flüssigkeiten, die als Kation ein Phosphonium- und/oder Ammoniumkation und ein Anion, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Halogeniden, Arylsulfonaten, Alkylsulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfaten, Hydrogencarbonat, Carbonat, Triflaten und Carboxylaten, enthält, dadurch gekennzeichnet, dass diese ionischen Flüssigkeiten in einem ersten Verfahrensschritt mit einem Alkoholat, einem Hydrogencarbonat, einem Carbonat, einem Carboxylat oder einem Hydroxid umgesetzt werden, wobei stark basische ionische Flüssigkeiten resultieren, und die stark basischen ionischen Flüssigkeiten in einem zweiten Verfahrensschritt mit einer Säure neutralisiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei Einsatz von Alkoholaten nach der in dem zweiten Verfahrensschritt erfolgenden Neutralisation in der Neutralisation gebildeter Alkohol destillativ entfernt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem ersten Verfahrensschritt der ausgefallene Feststoff abgetrennt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Flüssigkeit ein heterocyclisches Kation enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Flüssigkeit ein Imidazolium-Kation enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in dem zweiten Verfahrensschritt eine Neutralisation der stark basischen ionischen Flüssigkeit mit einer Säure bis zu einem pH-Wert erfolgt, der dem Äquivalenzpunkt des entsprechenden Säure-Base-Paars entspricht.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in dem ersten Verfahrensschritt bei einer Temperatur von 5 bis 100°C stattfindet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in dem zweiten Verfahrensschritt bei einer Temperatur von - 10 bis 100°C stattfindet.

9. Lösungen, enthaltend mindestens eine ionische Flüssigkeit, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 5 10. Lösungen, enthaltend mindestens eine ionische Flüssigkeit der allgemeinen Formel (II)



10 mit

$[X]^{n-}$ = OH⁻, OR⁻ mit R = C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, HCO₃⁻, CO₃²⁻, die durch Umsetzung einer ionischen Flüssigkeit, die enthält als Kation ein Phosphonium- und/oder Ammoniumkation und ein Anion, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Halogeniden, Arylsulfonaten, Alkylsulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfaten, Hydrogencarbonat, Carbonat, Triflaten und Carboxylaten mit einem Alkoholat, einem Hydrogencarbonat, einem Carbonat, einem Carboxylat oder einem Hydroxid erhalten werden.

- 20 11. Ionische Flüssigkeit der allgemeinen Formel [Q⁺] [BR'₁₂(OR'')_m⁻] mit n = 1, 2, 3, 4 und m = 4 - n, wobei R' und R'', jeweils unabhängig voneinander, ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Imingruppen unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Imingruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert und Reste R' miteinander verbunden sein können.
- 35 12. Ionische Flüssigkeiten nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass R' Phenyl und n gleich 3 ist.

13. Ionische Flüssigkeit nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation $[Q^+]$ ein N,N-Dialkylimidazolium-Kation ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D233/58		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2005/019183 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; MAASE, MATTHIAS; MASSONNE, KLEMENS) 3 March 2005 (2005-03-03) abstract examples 2,3	1-10
X	WO 01/77081 A (THE QUEEN'S UNIVERSITY OF BELFAST; EARLE, MARTYN, JOHN; SEDDON, KENNETH) 18 October 2001 (2001-10-18) page 1, line 5 - line 6 page 1, line 17 - line 19 page 4, line 22 - page 6, line 3 examples claims 14,17,22-25	1-10
Y		11-13
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
16 June 2005		23/06/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Molina de Alba, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000752

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 291 074 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD) 17 November 1988 (1988-11-17) abstract page 2, line 42 - line 47 page 3, line 15 - line 28 page 3, line 39 - line 45 examples	1-13
X	EP 1 182 197 A (SOLVENT INNOVATION GMBH) 27 February 2002 (2002-02-27) cited in the application page 2, line 23 - line 30 page 2, line 54 - page 4, line 43 page 6, line 26 - line 28 page 7, line 2 - line 11 examples	9,10
Y	EP 1 182 196 A (SOLVENT INNOVATION GMBH) 27 February 2002 (2002-02-27) cited in the application page 2, line 1 - line 10 page 2, line 50 - page 3, line 7 page 3, line 46 - page 5, line 40 page 8, line 19 - line 24 examples	1-13
X	WASSERSCHEID P ET AL: "Ionische Flüssigkeiten, neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse" ANGEWANDTE CHEMIE, WILEY-VCH, WEINHEIM, DE, no. 112, 2000, pages 3926-3945, XP002271050 ISSN: 1433-7851 cited in the application page 3929, column 1 - page 3930, column 1 table 7	9
X	WO 2004/005222 A (SACHEM, INC; MOULTON, ROGER) 15 January 2004 (2004-01-15) abstract examples	11-13
X	WO 01/40146 A (THE QUEEN'S UNIVERSITY OF BELFAST; SEDDON, KENNETH, RICHARD; CARMICHAEL) 7 June 2001 (2001-06-07) abstract page 2, line 4 - line 22 page 3, line 18 - line 23 page 4, line 28 - page 5, line 11 examples	9
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000752

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WILKES J S ET AL: "AIR AND WATER STABLE 1-ETHYL-3-METHYLMIDAZOLIUM BASED IONIC LIQUIDS" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH, GB, no. 13, 1992, pages 965-967, XP002044780 ISSN: 0022-4936 cited in the application abstract -----	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/000752

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2005019183	A	03-03-2005	DE WO	10333239 A1 2005019183 A1		10-03-2005 03-03-2005
WO 0177081	A	18-10-2001	AU CA EP WO US	4435901 A 2404755 A1 1268440 A1 0177081 A1 2003186803 A1		23-10-2001 18-10-2001 02-01-2003 18-10-2001 02-10-2003
EP 0291074	A	17-11-1988	JP	8019060 B		28-02-1996
			JP	63280045 A		17-11-1988
			JP	7116113 B		13-12-1995
			JP	63284148 A		21-11-1988
			JP	2114597 C		06-12-1996
			JP	8026052 B		13-03-1996
			JP	63290889 A		28-11-1988
			JP	2114598 C		06-12-1996
			JP	8026053 B		13-03-1996
			JP	63290890 A		28-11-1988
			DE	3868138 D1		12-03-1992
			EP	0291074 A2		17-11-1988
			US	4892944 A		09-01-1990
EP 1182197	A	27-02-2002	EP	1182197 A1		27-02-2002
EP 1182196	A	27-02-2002	EP AT DE	1182196 A1 270276 T 50006969 D1		27-02-2002 15-07-2004 05-08-2004
WO 2004005222	A	15-01-2004	US AU WO	2004007693 A1 2003247887 A1 2004005222 A2		15-01-2004 23-01-2004 15-01-2004
WO 0140146	A	07-06-2001	AU CA EP WO JP US	2187001 A 2392783 A1 1233936 A1 0140146 A1 2003515573 T 2003080312 A1		12-06-2001 07-06-2001 28-08-2002 07-06-2001 07-05-2003 01-05-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/000752

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D233/58

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 2005/019183 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; MAASE, MATTHIAS; MASSONNE, KLEMENS) 3. März 2005 (2005-03-03) Zusammenfassung Beispiele 2,3 -----	1-10
X	WO 01/77081 A (THE QUEEN'S UNIVERSITY OF BELFAST; EARLE, MARTYN, JOHN; SEDDON, KENNETH) 18. Oktober 2001 (2001-10-18) Seite 1, Zeile 5 – Zeile 6 Seite 1, Zeile 17 – Zeile 19 Seite 4, Zeile 22 – Seite 6, Zeile 3 Beispiele Ansprüche 14,17,22-25 -----	1-10
Y	----- -/-	11-13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16. Juni 2005

23/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Molina de Alba, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/000752

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 291 074 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD) 17. November 1988 (1988-11-17) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 42 – Zeile 47 Seite 3, Zeile 15 – Zeile 28 Seite 3, Zeile 39 – Zeile 45 Beispiele	1-13
X	EP 1 182 197 A (SOLVENT INNOVATION GMBH) 27. Februar 2002 (2002-02-27) in der Anmeldung erwähnt	9,10
Y	Seite 2, Zeile 23 – Zeile 30 Seite 2, Zeile 54 – Seite 4, Zeile 43 Seite 6, Zeile 26 – Zeile 28 Seite 7, Zeile 2 – Zeile 11 Beispiele	1-13
X	EP 1 182 196 A (SOLVENT INNOVATION GMBH) 27. Februar 2002 (2002-02-27) in der Anmeldung erwähnt	9,10
Y	Seite 2, Zeile 1 – Zeile 10 Seite 2, Zeile 50 – Seite 3, Zeile 7 Seite 3, Zeile 46 – Seite 5, Zeile 40 Seite 8, Zeile 19 – Zeile 24 Beispiele	1-13
X	WASSERSCHEID P ET AL: "Ionische Flüssigkeiten, neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse" ANGEWANDTE CHEMIE, WILEY-VCH, WEINHEIM, DE, Nr. 112, 2000, Seiten 3926-3945, XP002271050 ISSN: 1433-7851 in der Anmeldung erwähnt	9
Y	Seite 3929, Spalte 1 – Seite 3930, Spalte 1 Tabelle 7	1-13
X	WO 2004/005222 A (SACHEM, INC; MOULTON, ROGER) 15. Januar 2004 (2004-01-15)	9
A	Zusammenfassung	11-13
X	Beispiele	
X	WO 01/40146 A (THE QUEEN'S UNIVERSITY OF BELFAST; SEDDON, KENNETH, RICHARD; CARMICHAEL) 7. Juni 2001 (2001-06-07)	9
Y	Zusammenfassung Seite 2, Zeile 4 – Zeile 22 Seite 3, Zeile 18 – Zeile 23 Seite 4, Zeile 28 – Seite 5, Zeile 11 Beispiele	1-13
	-/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000752

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WILKES J S ET AL: "AIR AND WATER STABLE 1-ETHYL-3-METHYLMIDAZOLIUM BASED IONIC LIQUIDS" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH, GB, Nr. 13, 1992, Seiten 965-967, XP002044780 ISSN: 0022-4936 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000752

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2005019183	A	03-03-2005	DE WO	10333239 A1 2005019183 A1		10-03-2005 03-03-2005
WO 0177081	A	18-10-2001	AU CA EP WO US	4435901 A 2404755 A1 1268440 A1 0177081 A1 2003186803 A1		23-10-2001 18-10-2001 02-01-2003 18-10-2001 02-10-2003
EP 0291074	A	17-11-1988	JP	8019060 B		28-02-1996
			JP	63280045 A		17-11-1988
			JP	7116113 B		13-12-1995
			JP	63284148 A		21-11-1988
			JP	2114597 C		06-12-1996
			JP	8026052 B		13-03-1996
			JP	63290889 A		28-11-1988
			JP	2114598 C		06-12-1996
			JP	8026053 B		13-03-1996
			JP	63290890 A		28-11-1988
			DE	3868138 D1		12-03-1992
			EP	0291074 A2		17-11-1988
			US	4892944 A		09-01-1990
EP 1182197	A	27-02-2002	EP	1182197 A1		27-02-2002
EP 1182196	A	27-02-2002	EP AT DE	1182196 A1 270276 T 50006969 D1		27-02-2002 15-07-2004 05-08-2004
WO 2004005222	A	15-01-2004	US AU WO	2004007693 A1 2003247887 A1 2004005222 A2		15-01-2004 23-01-2004 15-01-2004
WO 0140146	A	07-06-2001	AU CA EP WO JP US	2187001 A 2392783 A1 1233936 A1 0140146 A1 2003515573 T 2003080312 A1		12-06-2001 07-06-2001 28-08-2002 07-06-2001 07-05-2003 01-05-2003